

①



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer:

**0 060 471  
A1**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: 82101775.3

⑤ Int. Cl.<sup>2</sup>: **A 01 N 43/90, C 07 D 487/04**

⑳ Anmeldetag: 06.03.82

③① Priorität: 13.03.81 DE 3109551

⑦① Anmelder: **RIEDEL-DE HAEN AKTIENGESELLSCHAFT,**  
Wunstorfer Strasse 40, D-3016 Seelze 1 (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 22.09.82  
Patentblatt 82/38

⑦② Erfinder: **Gattner, Hans, Dr., Harrenhorst 15, D-3052 Bad  
Nenndorf (DE)**  
Erfinder: **Wagner, Karl, Dr., Lindenstrasse 7,  
D-3016 Seelze (DE)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI NL**

⑦④ Vertreter: **Meyer-Dulheuer, Karl-Hermann, Dr. et al,**  
**HOECHST Aktiengesellschaft Zentrale Patentabteilung**  
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)

⑤④ **Mikrobiozid und seine Verwendung.**

⑤⑦ Als wirksames Agens eines Mikrobiozids, das insbesondere das Wachstum von Bakterien hemmt, ist Tetramethylglykoluril (TMGU) sehr gut geeignet. Es ist vorteilhaft, das Mikrobiozid in Form einer Flüssigkeit oder Paste einzusetzen, da es insbesondere zum Konservieren von flüssigen oder pastösen Materialien dient. TMGU wird gegebenenfalls in Kombination mit einem üblichen Fungizid angewendet. TMGU wird in bekannter Weise durch Umsetzung von Glykoluril mit Formaldehyd hergestellt.

**EP 0 060 471 A1**

Mikrobiozid und seine Verwendung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Mikrobiozid auf der Basis eines Harnstoffderivats und seine Verwendung als technisches Konservierungsmittel.

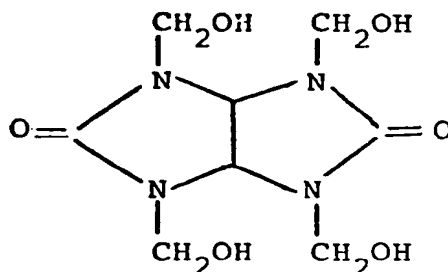
- 5 Es ist bekannt, daß Formaldehyd und formaldehydhaltige Additionsverbindungen mikrobiozid wirksam sind und für Konservierungszwecke eingesetzt werden. So werden insbesondere Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Oxyalkylaminen als Desinfektions- und Konservierungsmittel
- 10 für Bohrölemulsionen verwendet (vgl. deutsche Patentschrift 1 148 706 = britische Patentschrift 920 301), und die bakterizide Wirkung von N-Methylolverbindungen halogenierter Carbonsäureamide wird zum Desinfizieren und Konservieren von Wachsen, Ölen, Pasten, wäßrigen Dispersionen und
- 15 Emulsionen ausgenutzt (vgl. deutsche Auslegeschrift 1 203 916 = US-Patentschrift 3 328 240). Ferner ist das Umsetzungsprodukt von Benzylalkohol und Formaldehyd als mikrobiozides Mittel bekannt, das sich zur Konservierung von Bohrölemulsionen, Dispersionsfarben und Wachseml-
- 20 sionen eignet (vgl. deutsche Auslegeschrift 1 642 026 = britische Patentschrift 1 212 728). Ein weiteres Konservierungsmittel, insbesondere für technische Zwecke, basiert auf einem Addukt aus Formaldehyd und einem Glykol; dieses Addukt wird in Kombination mit 2-Methyl-3-oxo-5-
- 25 chlor-thiazolin-(1,2) und Dimethylolharnstoff angewendet (vgl. deutsche Offenlegungsschrift 2 800 766 = britische Patentschrift 2 011 790).

- 30 Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines mikrobioziden Mittels auf der Basis eines Harnstoffderivats, das vor allem gegenüber Bakterien ein breites Wirkungsspektrum aufweist und insbesondere in flüssiger oder pastöser Form anwendbar ist.

Die Erfindung betrifft ein Mikrobiozid, das durch einen Gehalt an Tetramethylolglykoluril gekennzeichnet ist.

Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung eines  
5 Mikrobiozids, das Tetramethylolglykoluril enthält, zum Konservieren von technisch genutzten, flüssigen oder pastösen Materialien.

Tetramethylolglykoluril (TMGU) ist ein Derivat von Diurey-  
10 lenethan und hat die Formel



20 Es wird hergestellt durch Umsetzung von Glykoluril mit Formaldehyd oder einer Formaldehyd abgebenden Verbindung, vorzugsweise Paraformaldehyd. Die Umsetzung wird in wäßrigem Medium bei einem pH-Wert von 8 bis 10 durchgeführt. Die Reaktionstemperatur liegt im Bereich von 10 bis 90°C, vorzugsweise 40 bis 70°C. Das Molverhältnis von Glykoluril  
25 zu Formaldehyd beträgt 1:3,8 bis 1:4,2, vorzugsweise 1:4. TMGU ist eine weiße, kristalline Festsubstanz mit einem Schmelzpunkt von 136°C, die gut wasserlöslich ist (vgl. Journal of Coatings Technology, Vol. 51 (1979),  
30 Seite 102).

Das erfindungsgemäße Mikrobiozid hat - je nach Anwendungsgebiet - einen Gehalt an TMGU von 0,05 bis 99,9 Gewichtsprozent, vorzugsweise 5 bis 90 Gewichtsprozent.  
35 Es weist zweckmäßigerweise eine flüssige oder pastöse Konsistenz auf.

Zur Herstellung der Flüssigkeit oder der Paste dient Wasser als Verdünnungsmittel. Im Falle einer wäßrigen Lösung, die vorzugsweise einen TMGU-Gehalt von 40 bis 70 Gewichtsprozent aufweist, liegt der pH-Wert im

5 Bereich von 4 bis 10, vorzugsweise von 5 bis 9. Die Paste enthält vorzugsweise ein Verdickungsmittel, insbesondere einen Celluloseether, z.B. Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose oder Hydroxypropylcellulose, oder einen Celluloseester, z.B. Carboxymethylcellulose, oder

10 Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon oder Polyethylenglykol. Die Menge des Verdickungsmittels beträgt 0,2 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gewichtsprozent (bezogen auf das Mikrobiozid); sie ist von der Art des jeweils verwendeten Verdickungsmittels und der

15 Wirkstoffe abhängig.

Besonders vorteilhaft ist die Anwendung des erfindungsgemäßen Mikrobiozids, wenn das Tetramethylolglykoluril in Kombination mit einem üblichen Fungizid vorliegt. Das

20 Gemisch besteht normalerweise aus 30 bis 99 Gewichtsprozent Tetramethylolglykoluril und 70 bis 1 Gewichtsprozent eines Fungizids, vorzugsweise aus 40 bis 97 Gewichtsprozent Tetramethylolglykoluril und 60 bis 3 Gew.-% eines Fungizids. Das Gemisch enthält gegebenenfalls

25 auch mehrere verschiedene Fungizide.

Als Fungizid eignet sich insbesondere eine organische Zinkverbindung, ein Thiuramderivat, ein Benzimidazolderivat, ein Isothiazolderivat oder ein Pyridin-N-oxid-

30 Derivat. Beispiele hierfür sind Zink-(N,N-dimethyl-dithiocarbamat), Zink-bis-(2-mercaptopyridin-N-oxid), Tetramethylthiuramdisulfid, 2-Methoxycarbonylaminobenzimidazol, Benz-isothiazol-3-on, 2-Methyl-isothiazolin-3-on, 5-Chlor-2-methyl-isothiazolin-3-on und Natrium-2-

35 mercaptopyridin-N-oxid.

Das wesentliche Merkmal der Erfindung beruht auf der antibakteriellen Wirkung von Tetramethylolglykoluril, die sich durch Bestimmung der minimalen Hemmkonzentrationen (MHK-Werte) messen läßt. Die MHK-Werte sind die geringsten Gewichtskonzentrationen an TMGU, bei denen das Wachstum der Testkeime vollständig gehemmt wird. Zu ihrer Ermittlung werden je 10 ml Standard-I-Nährbouillon in sterilen Reagenzgläsern mit abgestuften Mengen TMGU versetzt, und das Nährmedium wird anschließend mit 24 h alten Bouillon-Bakterienkulturen beimpft. In jedes Reagenzglas werden 2 Millionen Keime gegeben. Die Kulturen werden 48 h lang bei einer Temperatur von 36°C bebrütet (vgl. auch Näveke-Tepper, Einführung in die mikrobiologischen Arbeitsmethoden, Gustav Fischer Verlag 1979, Seiten 109 und 110). Die MHK-Werte von Tetramethylolglykoluril gegenüber üblichen Bakterien betragen 0,05 Gewichtsprozent (bezogen auf die Nährbouillon).

Das erfindungsgemäße Mikrobiozid wird zum Konservieren von technisch genutzten, flüssigen oder pastösen Materialien verwendet. Als zu konservierende Substrate eignen sich beispielsweise wäßrige Lösungen, wäßrige Dispersionen, Dispersionsfarben, Klebstoffe, Wachse, Fette und Öle.

Durch die folgenden Beispiele wird die Erfindung näher erläutert. Prozentangaben beziehen sich jeweils auf das Gewicht.

Beispiel 1

21,4 kg Wasser werden mit Natronlauge (32-prozentig) auf einen pH-Wert von 9,5 eingestellt. In diese alkalische Lösung werden unter Rühren 14,2 kg Glykoluril und 12 kg Paraformaldehyd eingetragen, und die erhaltene Suspension wird 2 Stunden lang auf eine Temperatur von 70°C erwärmt. Man erhält eine klare gelbliche Lösung mit einer Dichte von 1,23 g/cm<sup>3</sup> und einem pH-Wert von 7,5. Die Lösung enthält 55 Prozent TMGU.

Beispiel 2

9 kg der nach Beispiel 1 erhaltenen Lösung werden mit 1 kg einer wäßrigen Lösung, die 3,5 % 2-Methyl-isothiazolin-3-on und 10,4 % 5-Chlor-2-methyl-isothiazolin-3-on enthält, gemischt. Die resultierende klare gelbliche Lösung wird mit Salzsäure (7,3-prozentig) auf einen pH-Wert von 5,5 eingestellt; die Lösung hat einen TMGU-Gehalt von 49,5 Prozent.

Beispiel 3

9,6 kg der nach Beispiel 1 erhaltenen Lösung werden unter Rühren mit 0,4 kg Benzisothiazol-3-on vermischt, und die erhaltene Suspension wird mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 9 eingestellt. Nach 2stündigem Rühren der Suspension erhält man eine klare bräunliche Lösung mit einem TMGU-Gehalt von 52,8 Prozent.

Beispiel 4

3,7 kg Wasser werden mit 0,15 kg Natriumhexametaphosphat und 0,15 kg Methylcellulose vermischt, und das Gemisch wird 30 Minuten lang gerührt. Dann werden 6 kg 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol portionsweise unter Rühren in das Gemisch eingetragen. Die erhaltene Suspension wird mit 6 kg der nach Beispiel 1 erhaltenen Lösung vermischt,

und man erhält eine gießfähige Paste mit einem TMGU-Gehalt von 20,6 Prozent.

### Beispiel 5

5

3,7 kg Wasser werden mit 0,15 kg Natriumhexametaphosphat und 0,15 kg Methylcellulose vermischt, und das Gemisch wird 30 Minuten lang gerührt. Dann werden 4 kg Zink-N,N-dimethyldithiocarbamat portionsweise unter Rühren in das Gemisch eingetragen. Die erhaltene Suspension wird mit 6 kg der nach Beispiel 1 erhaltenen Lösung und danach mit 2 kg feingemahlenem Calciumcarbonat vermischt. Man erhält eine gießfähige Paste mit einem TMGU-Gehalt von 20,6 Prozent.

15

### Anwendungsbeispiel

In einer Standard-I-Nährbouillon werden die MHK-Werte des Tetramethylolglykolurils (TMGU) und des Dimethylolharnstoffs (DMH) als Vergleichssubstanz für verschiedene Testkeime ermittelt. Die Prüfergebnisse sind aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich.

25

30

Testkeim	MHK - Wert ( % )	
	TMGU	DMH
Bacillus subtilis	0,05	0,1
Escherichia coli	0,05	0,05
Pseudomonas aeruginosa	0,05	0,2
Staphylococcus aureus	0,05	0,1

PATENTANSPRÜCHE:

1. Mikrobiozid, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Tetramethylolglykoluril.
- 5 2. Mikrobiozid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Tetramethylolglykoluril 0,05 bis 99,9 Gewichtsprozent beträgt.
- 10 3. Mikrobiozid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine flüssige oder pastöse Konsistenz aufweist.
4. Mikrobiozid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Tetramethylolglykoluril im Gemisch mit einem üblichen Fungizid vorliegt.
- 15 5. Mikrobiozid nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus 60 bis 95 Gewichtsprozent Tetramethylolglykoluril und 40 bis 5 Gewichtsprozent des Fungizids besteht.
- 20 6. Mikrobiozid nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Fungizid eine organische Zinkverbindung, ein Thiuramderivat, ein Imidazolderivat, ein Isothiazolderivat oder ein Pyridin-N-oxid-Derivat ist.
- 25 7. Verwendung von Tetramethylolglykoluril als Mikrobiozid.
8. Verwendung des Mikrobiozids nach Anspruch 1 zum Konservieren von flüssigen oder pastösen Materialien.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0060471  
Nummer der Anmeldung

EP 82 10 1775

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
D, A	DE-B-1 203 916 (BAYER) * Insgesamt *	1	A 01 N 43/90 C 07 D 487/04
D, A	DE-B-1 148 706 (SCHUELKE & MAYR) * Insgesamt *	1	
A	US-A-3 437 419 (S. COHEN, E.G. SHAY) * Anspruch 1 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			A 01 N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 10-06-1982	Prüfer FLETCHER A.S.
<div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</div> <div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div> <div>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div>			

EPA Form 1503, 03/82

